

特開平11-269355

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
H 0 1 L 23/29		H 0 5 K 3/22	B
23/31		3/28	C
H 0 5 K 3/22		3/46	N
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願平11-2314	(71)出願人	591021305 太陽インキ製造株式会社 東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
(22)出願日	平成11年(1999)1月7日	(72)発明者	依田 恭一 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太 陽インキ製造株式会社嵐山事業所内
(31)優先権主張番号	特願平10-11990	(72)発明者	関本 晃男 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太 陽インキ製造株式会社嵐山事業所内
(32)優先日	平10(1998)1月7日	(72)発明者	木村 紀雄 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太 陽インキ製造株式会社嵐山事業所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 ▲吉▼田 繁喜 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液状熱硬化性充填用組成物及びそれを用いたプリント配線板の永久穴埋め方法

(57)【要約】

【課題】 加熱硬化時の収縮が少なく、予備硬化後に硬化物の不必要部分を物理研磨により容易に除去でき、得られる硬化物が低吸湿性で密着性、P C T耐性等に優れる硬化物が得られる液状熱硬化性充填用組成物、及びそれをを用いたプリント配線板の永久穴埋め方法を提供する。

【解決手段】 組成物は、(A)室温で液状のエポキシ樹脂、(B)室温で液状のフェノール樹脂、(C)硬化触媒、及び(D)無機質充填剤を含有する。この組成物をプリント配線板のバイアホール等の穴部に充填した後、加熱して予備硬化し、次いで予備硬化した組成物の穴部表面からはみ出している部分を研磨・除去し、その後、さらに加熱して本硬化することにより、プリント配線板の永久穴埋めを行うことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 室温で液状のエポキシ樹脂、
(B) 室温で液状のフェノール樹脂、(C) 硬化触媒、
及び(D) 無機質充填剤を含有することを特徴とする液
状熱硬化性充填用組成物。

【請求項2】 前記無機質充填剤(D)が体質顔料及び
金属粉体からなる群から選ばれた少なくとも1種である
ことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記エポキシ樹脂(A)とフェノール樹
脂(B)の配合割合が、フェノール樹脂(B)のフェノ
ール性水酸基1当量当りエポキシ樹脂(A)のエポキシ
基が0.8〜3.0当量となる割合であることを特徴と
する請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 前記無機質充填剤(D)の配合割合が、
組成物全体量の40〜90重量%であることを特徴とす
る請求項1乃至3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】 さらに組成物全体量の10重量%以下の
割合で希釈溶剤を含有することを特徴とする請求項1乃至
4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】 前記請求項1乃至5のいずれか一項に記
載の液状熱硬化性充填用組成物をプリント配線板の穴部
に充填する工程、該充填された組成物を加熱して予備硬
化する工程、予備硬化した組成物の穴部表面からはみ出
している部分を研磨・除去する工程、及び予備硬化した
組成物をさらに加熱して本硬化する工程を含むことを特
徴とするプリント配線板の永久穴埋め方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層基板や両面基
板等のプリント配線板のバリアホール、スルーホール等
の永久穴埋め用インキ、ICパッケージの封止剤等として
有用な液状熱硬化性充填用組成物に関する。本発明は
また、該組成物を用いたプリント配線板の永久穴埋め方
法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】近年、プ
リント配線板上に部品を搭載したプリント配線板の表面
実装において、電子部品についてはデスクリット部品
からIC、LSI部品に、ICパッケージはDIP(デュ
アル・インライン・パッケージ)型からフラットパッ
ケージへ移行しており、また実装形態においても、構成
ブロック化からハイブリッドIC化、狭ピッチ多ピン化へ
と大きく変化している。このような変化に伴い、プリン
ト配線板のパターンの細線化と実装面積の縮小が進ん
でいる。さらに、携帯機器の小型化・高機能化に対応す
べく、プリント配線板のさらなる軽薄短小化が望まれて
いる。そのため、プリント配線板は、コア材の上下に絶
縁層を形成し、必要な回路を形成してからさらに絶縁層
を形成し、回路を形成していく方式のビルドアップ工法
へ、また実装部品はBGA(ボール・グリッド・アレ

イ)、LGA(ランド・グリッド・アレイ)等のエリア
アレイ型への進化が進んでいる。

【0003】このような状況下において、ビルドアップ
用コア材の1VH(インナー・バリアホール)、ビルド
アップ絶縁層のSVH(サブフェイス・バリアホー
ル)、BGA、LGA等、基板のバリアホールに充填す
るための研磨性、硬化物の特性・物性に優れた液状永久
穴埋め用インキの開発が望まれている。プリント配線板
の永久穴埋め用インキとしては、従来、熱硬化型及びU
V/熱硬化併用型のエポキシ樹脂組成物が紹介されてい
る。熱硬化型ではエポキシ樹脂を熱により反応させてお
り、UV/熱硬化併用型では予備硬化時に感光性化合物
の二重結合のラジカル重合反応により予備硬化させ、後
加熱工程でエポキシ樹脂の熱硬化を行っている。

【0004】エポキシ樹脂組成物は、その硬化物が機械
的、電気的、化学的性質に優れ、接着性も良好であるた
め、電気絶縁材料、FRP等の複合材料、塗料、接着剤
など広い分野に用いられてきた。プリント配線板の永久
穴埋め用インキに関しても同様であり、硬化剤として第
一級もしくは第二級芳香族アミン類や酸無水物類、ま
たは、触媒として第三級アミンやイミダゾールなどが使わ
れてきた。しかし、芳香族アミン類を用いた場合には加
熱硬化時の収縮が大きく、硬化後にスルーホール壁との
間に隙間が生じたり、穴埋め部の硬化物にボイド(空
洞)が生じるという問題がある。また、溶剤を含むエポ
キシ樹脂組成物の場合、加熱硬化の際に溶剤が蒸発する
ことによって穴埋め部の硬化物にへこみやひげが生じ
るという問題がある。さらに、他のエポキシ樹脂硬化系
では、連鎖反応のため瞬時に硬化反応が終了してしま
い、反応をコントロールすることが困難であり、また硬
化物の硬度が高いため硬化物表面を平坦に研磨・除去す
ることが困難である。

【0005】一方、UV/熱硬化併用型エポキシ樹脂組
成物は、紫外線照射による予備硬化は可能であるが、ア
クリレート等の感光性化合物の二重結合によるラジカル
重合は内部よりも表面部で早く進行するため、表面部と
内部で光硬化の度合いが異なり、後加熱硬化時の硬化収
縮が大きく、また、硬化物は吸湿性があり、充分な電気
絶縁性やPCT(プレッシャー・クッカー)耐性が得られ
ないという難点がある。

【0006】なお、プリント配線板の永久穴埋め用イン
キに関するものではないが、エポキシ樹脂とフェノール
樹脂を併用した硬化系としては、特開平8-15756
1号公報に、ベンゼン環に少なくとも1つの炭化水素基
を持つ特定構造の固形のエポキシ樹脂と特定構造のイミ
ダゾール化合物を組み合わせて含有することを特徴とし
る半導体封止用エポキシ樹脂組成物が開示されている。
上記公報には、固形のエポキシ樹脂と固形のフェノール
樹脂を用いた組成物例が示されており、該組成物から得
られる封止樹脂の硬化後の特性・物性は満足できるが、

原料のエポキシ樹脂、フェノール樹脂等が粉体のため、スクリーン印刷やロールコーティングなどの塗布性に難がある。従って、作業性、生産性の点から、プリント配線板のバイアホール用充填材としては実用されていない。

【0007】本発明は、前記したような事情に鑑みなされたものであり、その基本的な目的は、加熱硬化時の収縮が少なく、得られる硬化物が低吸湿性で密着性に優れ、また高温高湿下においても体積膨張が殆どなく、PCT耐性に優れる液状熱硬化性充填用組成物を提供することにある。さらに本発明の目的は、スクリーン印刷法やロールコーティング法などの従来の技術で容易にプリント配線板等の穴部に充填が可能で、加熱硬化時の反応を制御でき、予備硬化が行え、予備硬化後の硬化物の不必要部分を物理研磨により容易に除去することができ、特にプリント配線板の永久穴埋め用インキとして好適な二段階熱硬化型液状充填用組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、作業性、生産性良くプリント配線板の穴部の充填を行うことができ、しかも穴埋めの後の硬化物の特性・物性に優れるプリント配線板の永久穴埋め方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、(A)室温で液状のエポキシ樹脂、(B)室温で液状のフェノール樹脂、(C)硬化触媒、及び(D)無機質充填剤を含有することを特徴とする液状熱硬化性充填用組成物が提供される。好適な態様においては、上記エポキシ樹脂(A)とフェノール樹脂(B)の配合割合は、フェノール樹脂(B)のフェノール性水酸基1当量当りエポキシ樹脂(A)のエポキシ基が0.8～3.0当量となる割合であり、また、上記無機質充填剤(D)の配合割合は、組成物全重量の40～90重量%であることが好ましい。なお、本明細書中でいう「室温で液状」とは、「作業時の温度で液状」と同義であり、室温とは作業時(組成物調製時又は使用時)の室温、一般に約0℃～約30℃の範囲内の温度を指す。

【0009】さらに、本発明によれば、前記のような液状熱硬化性充填用組成物をプリント配線板の穴部に充填する工程、該充填された組成物を加熱して予備硬化する工程、予備硬化した組成物の穴部表面からはみ出している部分を研磨・除去する工程、及び予備硬化した組成物をさらに加熱して本硬化する工程を含むことを特徴とするプリント配線板の永久穴埋め方法も提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の熱硬化性充填用組成物は、共に室温で液状のエポキシ樹脂(A)とフェノール樹脂(B)を硬化触媒(C)、無機質充填剤(D)と共に組み合わせ用いたことを特徴としている。すなわち、本発明の組成物の第一の特徴は、共に室温で液状の

エポキシ樹脂とフェノール樹脂を使用しているため、加熱工程後の体積収縮の要因となる希釈剤を用いることなく、あるいはその含有量が極めて少ない状態で液状化することが可能で、スクリーン印刷法やロールコーティング法などの従来公知・慣用の技術でプリント配線板のバイアホール等の穴部に充填することができる。

【0011】次に、第二の特徴は、本発明では、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の熱硬化反応を利用している点にある。この反応系は、エポキシ基とフェノール性水酸基の付加反応の為、硬化途中で反応を止めても、さらに熱を加えれば硬化が進行して本硬化(仕上げ硬化)する。そのため、加熱による二段階硬化が可能であり、硬化物表面の不必要部分の除去工程を予備硬化後に行えるので、比較的軟らかい状態の予備硬化後の硬化物の不必要部分を物理研磨により極めて容易に研磨・除去することができる。また、第三の特徴は、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の予備硬化物は、従来のUV/熱硬化併用型組成物の感光性化合物の二重結合をラジカル重合により硬化した予備硬化物に比べ、本硬化時の収縮が少なく、また、最終硬化物が低吸湿性で密着性に優れ、線膨張係数、体積膨張が小さい点にある。

【0012】さらに、本発明の組成物で用いるエポキシ樹脂とフェノール樹脂は共に室温で液状のため、希釈剤を用いることなく、あるいは希釈剤の含有量が極めて少なくても、硬化物に低膨張性を付与するために必要な無機質充填剤を大量に、即ち組成物全重量の40重量%以上添加することが可能である。そのため、加熱硬化時の揮発成分の蒸発の影響による収縮を抑えることができる。従って、本硬化時の収縮が少なく、また、低吸湿性で密着性に優れ、線膨張係数や、高温高湿条件下での吸水率や体積膨張が小さく、PCT耐性に優れる硬化物を得ることができる。従って、本発明の組成物を用いることにより、プリント配線板のバイアホール、スルーホール等の穴埋めを作業性良く行うことができ、信頼性の高いプリント配線板を生産性良く製造することが可能である。

【0013】以下、本発明の液状熱硬化性充填用組成物の各構成成分について詳しく説明する。まず、前記エポキシ樹脂(A)としては、室温で液状のものであれば全て使用できる。具体的な例としては、例えばビスフェノールA型、ビスフェノールD型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型などの各種エポキシ樹脂が挙げられる。これらは、塗膜の特性向上の要求に合わせて、単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。なお、本発明の効果を損なわない範囲で、室温で固形のエポキシ樹脂を上記室温で液状のエポキシ樹脂と併用することは差し支えないが、室温で固形のエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂全重量の20重量%以下とすることが好ましい。

【0014】次に、前記フェノール樹脂(B)として

も、室温で液状のものであれば全て使用でき、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールD型、ノボラック型、レゾール型、アリル化ビスフェノールA型などのビスフェノールA型変性物、アリル化ビスフェノールD型などのビスフェノールD型変性物などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。なお、本発明の効果を損なわない範囲で、室温で固形のフェノール樹脂を上記室温で液状のフェノール樹脂と併用することは差し支えないが、室温で固形のフェノール樹脂は、フェノール樹脂全重量の20重量%以下とすることが好ましい。

【0015】前記エポキシ樹脂(A)とフェノール樹脂(B)の配合割合は、フェノール樹脂のフェノール性水酸基1当量当りエポキシ樹脂のエポキシ基が0.8～3.0当量となる割合が好ましい。0.8当量未満の場合、得られる硬化物の耐水性が劣り、充分な低吸湿性が得られなくなり、さらに研磨性や密着性が充分でなく、線膨張係数も高くなる。一方、3.0当量を超えると、エポキシ樹脂のイミダゾール触媒でのアニオン重合性が強くなり、二段階熱硬化性が得られなくなるので好ましくない。さらに好ましくは、フェノール性水酸基1当量に対し、エポキシ基1.2～2.0当量の割合である。

【0016】前記硬化触媒(C)としては、エポキシ基とフェノール性水酸基の付加反応を促進する効果があれば何れのものも使用でき、具体的には次のようなものが挙げられる。すなわち、商品名2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ等のイミダゾール類や、商品名2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE等のイミダゾールのAZINE化合物、商品名2MZ-OK、2PZ-OK等のイミダゾールのイソシアヌル酸塩、商品名2PHZ、2P4MHZ等のイミダゾールヒドロキシメチル体(前記商品名はいずれも四国化成工業(株)製)、ジシアンジアミドとその誘導体、メラミンとその誘導体、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラメチレンペンタミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエタノールアミン、ジアミノジフェニルエーテル、有機酸ヒドラジド等のアミン類、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(商品名DBU、サンアプロ(株)製)、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(商品名ATU、味の素(株)製)、又は、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリアルキルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等の有機ホスフィン化合物などがある。これらは、塗膜の特性向上の要求に合わせて、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。これらの硬化触媒の中でも、ジシアンジアミド、メラミンや、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、3,9-ビス[2-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアザフェニル)エチル]-2,4,

8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のグアナミン及びその誘導体、及びこれらの有機酸塩やエポキシダクトなどは、銅との密着性や防錆性を有することが知られており、エポキシ樹脂の硬化剤として働くばかりでなく、プリント配線板の銅の変色防止に寄与することができるので、好適に用いることができる。これら硬化触媒(C)の配合量は通常の量的割合で充分であり、例えば前記エポキシ樹脂(A)とフェノール樹脂(B)の合計量100重量当り0.1重量部以上、10重量部以下が適当である。

【0017】次に、前記無機質充填剤(D)としては、通常の樹脂充填剤として使用されているものであればいかなるものであってもよい。例えば、シリカ、流動性硫酸バリウム、タルク、炭酸カルシウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の体質顔料や、銅、錫、亜鉛、ニッケル、銀、パラジウム、アルミニウム、鉄、コバルト、金、白金等の金属粉体が挙げられる。これらは、塗膜の特性向上の要求に合わせて、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。これらの無機質充填剤の中でも、低吸湿性、低体積膨張性に特に優れるのは、シリカである。シリカは溶融、結晶性を問わず、これらの混合物であってもかまわないが、高充填性の面からは球状の溶融シリカが好ましい。また、これら無機質充填剤の平均粒径は3～25 μm が好ましい。平均粒径が3 μm 未満では硬化物の線膨張係数を低く抑える効果が少なく、一方、25 μm を超えると消泡性、高充填性が得られ難くなるので好ましくない。また、金属粉体を加えることで、高充填性がさらに向上し、また、熱伝導性を向上する効果も有している。無機質充填剤(D)の配合割合は、組成物全重量の40～90重量%が好ましい。40重量%未満では、得られる硬化物が充分な低膨張性を示すことができず、さらに研磨性や密着性も不十分となる。一方、90重量%を超えると流注ペースト化が難しく、印刷性、穴埋め充填性などが得られなくなる。さらに好ましくは55～75重量%である。

【0018】本発明の組成物では、共に液状のエポキシ樹脂とフェノール樹脂を用いているため、必ずしも希釈溶剤を用いる必要はないが、組成物の粘度を調整するための希釈溶剤を添加してもよい。希釈溶剤の割合は、組成物全重量の10重量%以下であることが好ましい。10重量%を超えると、加熱工程時に揮発成分の蒸発の影響による収縮が大きくなる。さらに好ましくは、5重量%以下であり、無添加であればより層好ましい。希釈溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルペンゼンなどの芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテ

ル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、及び上記グリコールエーテル類の酢酸エステル化合物などのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などが挙げられる。

【0019】さらに本発明の組成物には、必要に応じて、通常のスクリーン印刷用レジストインキに使用されているフタロシアニン・系、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、保管時の保存安定性を付与するためにハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカルテコール、ヒロガロール、フェノチアジーンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、クレール、カオリン、有機ベントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤もしくはチキソトロピー剤、シリコン・系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤などの密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

【0020】かくして得られる本発明の液状熱硬化性充填用組成物は、従来より使用されているスクリーン印刷法、カーテンコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法等を利用してプリント配線板のバリアホールに充填することができる。次いで、約90～130℃で約30～90分程度加熱して予備硬化させる。このようにして予備硬化された硬化物の硬度は比較的に低いため、基板表面からはみ出している不必要部分を物理研磨により容易に除去でき、平坦面とすることができる。その後、再度約140～180℃で約30～90分程度加熱して本硬化（仕上げ硬化）する。この際、低膨張性のために硬化物は殆ど膨張も収縮もせず、寸法安定性良く低吸湿性、密着性、電気絶縁性に優れた最終硬化物となる。上記予備硬化物の硬度は、予備硬化の加熱時間、加熱温度を変えることでコントロールできる。なお、本発明の組成物は、プリント配線板の永久穴埋め用インキとしてのみでなく、上記のような優れた特性の故にICパッケージの封止剤等、他の用途にも好適に用いることができる。

【0021】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

【0022】実施例1

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポキ

ト828、エポキシ当量＝190；油化シェルエポキシ（株）製）24.0部、液状ビスフェノールA型樹脂（フェノール性水酸基＝114当量）16.0部、シリカ5.0部（商品名クリスタライト5X；龍森（株）製）、硬化触媒（商品名キエザー2PHZ；四国化成工業（株）製）2.0部及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル（商品名グワノールDPM；ダウケミカル社製）2.0部を配合して予備混合後、3本ロールミルで練肉分散させて熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0023】実施例2

実施例1において、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポコート828）の配合部数を28.0部、液状ビスフェノールA型樹脂の配合部数を12.0部に代えた以外は、実施例1と同じ組成及び処理により、熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0024】実施例3

実施例1において、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポコート828）24.0部に代えて、エポキシ樹脂として液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポコート828）を13.0部、液状ビスフェノールD型エポキシ樹脂（商品名エポコート807、エポキシ当量＝170；油化シェルエポキシ（株）製）を12.0部用い、液状ビスフェノールA型樹脂の配合部数を14.0部に代えた以外は、実施例1と同じ組成及び処理により、熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0025】実施例4

実施例1の液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポコート828）を液状ビスフェノールD型エポキシ樹脂（商品名エポコート807）に代えた以外は、実施例1と同じ組成及び処理により、熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0026】実施例5

実施例1において、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポコート828）の配合部数を26.0部、液状ビスフェノールA型樹脂の配合部数を14.0部、シリカの配合部数を4.0.0部に代えた以外は、実施例1と同じ組成及び処理により、熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0027】実施例6

実施例5において、シリカの配合部数を6.0.0部に代えた以外は、実施例5と同じ組成及び処理により、熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0028】実施例7

実施例5において、シリカの配合部数を7.0.0部に代えた以外は、実施例5と同じ組成及び処理により、熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0029】実施例8

実施例5において、シリカ（クリスタライト5X）4

0.0部に代えて、シリカ(クリスタライト5X)60.0部と銅粉体(商品名Cu Fine Powder #1110、三井金属社製)10.0部を用いた以外は、実施例5と同じ組成及び処理により、熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0030】実施例9

実施例8において、シリカの配合部数を50.0部、銅粉体の配合部数を20.0部に代えた以外は、実施例8と同じ組成及び処理により、熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0031】比較例1

実施例1において、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名エビコート828)の配合部数を40.0部に代え、液状ビスフェノールA型樹脂を配合しなかった以外は、実施例1と同じ組成及び処理により、熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキを得た。

【0032】前記実施例1〜9及び比較例1の組成を表1にまとめて示す。

【表1】

成分(重量部)	実 施 例									比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
エビコート828	24.0	28.0	13.0	—	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	40.0
エビコート807	—	—	12.0	24.0	—	—	—	—	—	—
液状ビスフェノールA型樹脂	16.0	12.0	14.0	16.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	—
シリカ	50.0	50.0	50.0	50.0	40.0	60.0	70.0	60.0	50.0	50.0
銅粉未	—	—	—	—	—	—	—	10.0	20.0	—
2PHZ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DPM	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
備 考	エビコート828：油化シェルエポキシ(株)製、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂 エビコート807：油化シェルエポキシ(株)製、液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂 2PHZ：四国化成工業(株)製硬化触媒、商品名キュアゾール2PHZ DPM：ダウケミカル社製ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、商品名ダフノールDPM									

【0033】また、前記実施例1〜9及び比較例1によ

り得られた熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキに

ついで下記の各種試験を行った。その結果を下記表2に示す。

【表2】

特 性	実 施 例									比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
研磨性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
取縮性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
吸水率 (%)	0.55	0.45	0.50	0.60	0.55	0.45	0.45	0.45	0.45	0.75
体積膨張	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
ガラス転移点 (°C)	140	150	140	130	145	150	150	150	150	165
線膨張係数 ($\alpha_1 \times 10^{-6}$)	40	30	35	40	40	30	25	25	25	50
線収縮係数 ($\alpha_2 \times 10^{-6}$)	110	90	105	110	105	95	90	90	85	110
熱伝導率 (W/m・K)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.57	0.63	0.65	0.80	0.95	0.60

【0034】研磨性：予めパネルめっきによりスルーホールを形成したガラスエポキシ基板に、前記実施例1～9及び比較例1の各永久穴埋め用インキをスクリーン印刷法でスルーホール内に充填した、次いで、これを熱風循環式乾燥炉に入れ、120℃で1時間予備硬化を行い、評価サンプル(Ⅰ)を得た。この評価サンプル(Ⅰ)をバフ研磨機で物理研磨を行い、予備硬化後の不必要部分の硬化物の除去のし易さを評価した。評価基準は以下の通りである。

○：容易に研磨可能

△：若干研磨しにくいもの

×：研磨不可

【0035】取縮性：前記評価サンプル(Ⅰ)をバフ研磨機で物理研磨を行い、不必要硬化部分を除去し、平滑化した。この後、熱風循環式乾燥炉に入れ、150℃で1時間本硬化を行い、評価サンプル(Ⅱ)を得、これの硬化取縮の割合を評価した。評価基準は以下の通りである。

○： 硬化収縮なし

△： ほんの僅かに変化が見られるもの

×： 収縮が顕著に見られるもの

【0036】密着性：前記評価サンプル(II)の硬化物と銅スルーホール壁との密着性を評価した。評価基準は以下の通りである。

○： 全く剥れが認められないもの

△： ほんの僅かに剥れたもの

×： 剥れがあるもの

【0037】吸水率：予め重量を測定したガラス板に前

$$\text{吸水率} = (W_2 - W_1) / (W_1 - W_g)$$

ここで、 W_1 は評価サンプル(III)の重量、 W_2 はPCT処理後の評価サンプル(III)の重量、 W_g はガラス板の重量である。

【0038】体積膨張：前記評価サンプル(II)をPCT(121℃、100%R、H、96時間)の条件で処理を行い、処理後の硬化物の膨張する割合を評価した。評価基準は以下の通りである。

○： 体積膨張なし

△： ほんの僅かに変化が見られるもの

×： 膨張が顕著に見られるもの

【0039】ガラス転移点：予め水洗・乾燥を行ったテフロン板に前記実施例1〜9及び比較例1の各永久穴埋め用インキをスクリーン印刷法で塗布し、熱風循環式乾

$$\text{熱伝導率} [W/m \cdot K] = a [cm^2/s] \times c [J/g \cdot K]$$

$$\times \rho [g/cm^3] \times 100$$

【0042】実施例10

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名エポコート828)、液状ビスフェノールA型樹脂、シリカ(商品名クリスタイト5X)、硬化触媒(商品名キュアゾール2PHZ)及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル(商品名ダウノールDPM)を下記表3に示す配合割合にて予備混合後、3本ロールミルで練肉分散さ

記実施例1〜9及び比較例1の各永久穴埋め用インキをスクリーン印刷法で塗布し、熱風循環式乾燥炉で予備硬化を120℃で1時間行い、冷却後、本硬化を150℃で1時間行い、評価サンプル(III)を得た。これを室温まで冷却した後、評価サンプル(III)の重量を測定した。次に、この評価サンプル(III)をPCT(121℃、100%R、H、24時間)の条件で処理を行い、処理後の硬化物の重量を測定し、下記算式により硬化物の吸水率を求めた。

【数1】

煤炉で予備硬化を120℃で1時間行い、冷却後、本硬化を150℃で1時間行った。これを室温まで冷却した後、テフロン板から硬化塗膜をはがし、評価サンプル(IV)を得た。この評価サンプル(IV)のガラス転移点をTMA法により測定した。

【0040】線膨張係数(α_1 、 α_2)：前記評価サンプル(IV)の線膨張係数をTMA法により測定を行い、ガラス転移点前の線膨張係数 α_1 及びガラス転移点後の線膨張係数 α_2 を得た。

【0041】熱伝導率：前記評価サンプル(IV)の硬化物の熱伝導率を熱拡散率 a 、比熱 c 、密度 ρ の測定値から下記算出式により求めた。

【数2】

せて熱硬化性組成物である永久穴埋め用インキA、B及びCをそれぞれ調製した。得られた各インキについて前記と同様の各種試験を行った。その結果を下記表3に併せて示す。

【0043】

【表3】

成分(重量部)及び特性	A	B	C
エポコート828	26.0	10.0	26.0
液状ビスフェノールA型樹脂	14.0	30.0	14.0
シリカ	50.0	50.0	10.0
2PHZ	2.0	2.0	2.0
DPM	2.0	2.0	2.0
研磨性	○	△	△
収縮性	○	○	×
密着性	○	△	△
吸水率(%)	0.50	1.2	0.80
体積膨張	○	○	△
ガラス転移点(℃)	145	95	125
線膨張係数(α ; $\times 10^{-6}$)	35	85	60
線膨張係数(α_z ; $\times 10^{-6}$)	100	250	150

上記表3に示す結果から明らかなように、液状フェノール樹脂に対する液状エポキシ樹脂の配合割合が少な過ぎる場合(インキB)、硬化物の吸水率が高くなり、さらに研磨性や密着性が充分でなく、また線膨張係数も高かった。一方、シリカの配合割合が少な過ぎる場合(インキC)、本硬化時の収縮が大きく、また硬化物の研磨性や密着性も不充分であるという結果が得られた。

【0044】

【発明の効果】以上のように、本発明の液状熱硬化性充填用組成物によれば、共に室温で液状のエポキシ樹脂とフェノール樹脂を使用しているため、加熱工程後の体積収縮の要因となる希釈剤を用いることなく、あるいはその含有量が極めて少ない状態で液状化することが可能で、スクリーン印刷法やロールコーティング法などの従来公知・慣用の技術でプリント配線板のバリアホール等の穴部に充填することができる。また、本発明では、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の熱硬化反応を利用してい

るため、加熱による二段階硬化が可能であり、比較的軟らかい状態にある予備硬化後の硬化物の不必要部分を物理研磨により極めて容易に研磨・除去することができる。さらに、本発明の組成物では、硬化物に低膨張性を付与するために必要な無機質充填剤を大量に添加することが可能であり、そのため、加熱硬化時の揮発成分の蒸発の影響による収縮を抑えることができる。従って、本硬化時の収縮が少なく、また、低吸湿性で密着性に優れ、線膨張係数や、高温高湿条件下での吸水率や体積膨張が小さく、PCT耐性に優れた硬化物が得られる。従って、本発明の組成物を用いることにより、プリント配線板のバリアホール、スルーホール等の穴埋めを作業性良く行うことができ、信頼性の高いプリント配線板を生産性良く製造することができる。さらに本発明の組成物は、上記のような優れた特性、物性のため、ICパッケージの封止剤等、他の用途にも好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[®]
H05K 3/28
3/46
// C08G 59/62

識別記号

FI
C08G 59/62
H01L 23/30

R

(72)発明者 杉田 昌始

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 有馬 聖夫

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the constituent for liquefied thermosetting restoration useful as the ink for permanent stopgap, such as a viahole of printed wired boards, such as a multilayer substrate and a double-sided board, and a through hole, encapsulant of an IC package, etc. This invention relates to the permanent stopgap method of a printed wired board of having used this constituent again.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the surface mount of the printed wired board which carries parts on a printed wired board in recent years, Also in [about electronic parts, the IC package has shifted to IC and LSI parts from a DIP (dual inline package) type from discrete part to the flat pack type, and] a mounting configuration, It is changing from functional block-ization to hybrid-IC-izing and narrow pitch multi pin-ization a lot. Thinning of the pattern of a printed wired board and the reduction of the packaging area are progressing with such change, the further small and light-ization of the printed wired board is desired that it should correspond to a miniaturization and advanced features of a portable device. Therefore, after a printed wired board forms an insulating layer in the upper and lower sides of a core material and forming a required circuit, an insulating layer is formed further, Area array [, such as BGA (ball grid array) and LGA (land grid array),] type evolution is following the mounting component to the build up construction method of the method which forms the circuit again.

[0003] Under such a situation, IVH of the core material for build ups (inner viahole), Development of the ink for liquefied permanent stopgap excellent in the polish nature for filling up the viahole of substrates, such as SVH (surface viahole) of a build up insulating layer, BGA, and LGA, and the characteristic and physical properties of a hardened material is desired. As ink for permanent stopgap of a printed wired board, the heat-hardened type and the epoxy resin composition of UV / heat-curing concomitant use type are introduced conventionally. In the heat-hardened type, the epoxy resin is made to react with heat, precure is carried out by the radical polymerization reaction of the double bond of a photosensitive compound in UV / heat-curing concomitant use type at the time of precure, and the afterbaking process is performing heat curing of the epoxy resin.

[0004] That the hardened material is mechanical, that an epoxy resin composition is electric, and since it excels in chemical nature and an adhesive property is also good, it has been used for a wide range of fields, such as composite materials, such as an electrical insulation material and FRP, a paint, and adhesives. Also about the ink for permanent stopgap of a printed wired board, it is the same and a tertiary amine, imidazole, etc. have been used as a hardening agent as the first class or the second class aromatic amine and acid anhydrides, and a catalyst. However, there is a problem that the contraction at the time of heat cure is large when aromatic amine is used, a crevice arises between through hole walls after hardening, or a void (cave) arises in the hardened material of a stopgap part. In the case of the epoxy resin composition containing a

solvent, when a solvent evaporates in the case of heat cure, a crater has a problem of
***** in the hardened material of a stopgap part. It is difficult to grind and
remove the hardened material surface evenly difficult [it / to complete a hardening
reaction in an instant for a chain reaction, and to control a reaction in other epoxy resin
curing systems,], since the hardness of a hardened material is high.

[0005]On the other hand, although the precure by UV irradiation is possible, UV / heat-
curing concomitant use type epoxy resin composition, Since the radical polymerization
by the double bond of photosensitive compounds, such as acrylate, advances early by a
surface part rather than an inside, The degrees of photo-curing differ by the surface part
and an inside, the cure shrinkage at the time of afterbaking hardening is large, and a
hardened material is hygroscopic, and there is a difficulty that neither sufficient electric
insulation nor PCT (pressure cooker) tolerance is acquired.

[0006]Although not related with the ink for permanent stopgap of a printed wired board,
as a curing system which used an epoxy resin and phenol resin together, The epoxy resin
composition for semiconductor closure containing in JP,8-157561,A combining the solid
epoxy resin of specific structure and the imidazole compound of specific structure which
have at least one hydrocarbon group in the benzene ring is indicated. The example of a
constituent using a solid epoxy resin and solid phenol resin is shown in the above-
mentioned gazette.

Although the characteristic and physical properties after hardening of the sealing resin
obtained from this constituent are satisfying, since the epoxy resin of a raw material,
phenol resin, etc. are granular materials, spreading nature, such as screen-stencil and roll
coating, has difficulty.

Therefore, as a filler for viaholes of a printed wired board, it does not use from a point of
workability and productivity.

[0007]This invention is made in view of a situation which was described above, and the
hardened material in which the fundamental purpose has little contraction at the time of
heat cure, and is gained is excellent in adhesion by low moisture absorption, and there is
almost no cubical expansion under high-humidity/temperature, and it is in providing the
constituent for liquefied thermosetting restoration which is excellent in PCT tolerance.
Furthermore, the purpose of this invention can be easily filled up with Prior arts, such as
screen printing and the roll coating method, into holes, such as a printed wired board, The
reaction at the time of heat cure can be controlled, precure can be performed, physical
polish can remove the unnecessary portion of the hardened material after precure easily,
and it is in providing the constituent for two-step heat-curing type liquefied restoration
suitable as ink for permanent stopgap of a printed wired board especially. Other purposes
of this invention can be filled up with the hole of a printed wired board with workability
and sufficient productivity, and there are in providing the permanent stopgap method of a
printed wired board of moreover excelling also in the characteristic and the physical
properties of the hardened material after stopgap.

[0008]

[Means for Solving the Problem]In order to attain said purpose, according to this
invention, a liquefied epoxy resin, phenol resin liquefied at the (B) room temperature, the
(C) curing catalyst, and a constituent for liquefied thermosetting restoration containing
the (D) inorganic filler are provided at the (A) room temperature. In a suitable mode, a
blending ratio of the above-mentioned epoxy resin (A) and phenol resin (B), It is the rate

that an epoxy group of an epoxy resin (A) will be 0.8-3.0 Eq per 1 Eq of phenolic hydroxyl groups of phenol resin (B), and, as for a blending ratio of the above-mentioned inorganic filler (D), it is preferred that it is 40 to 90% of the weight of constituent entire volume. synonymous with "being liquefied at temperature at the time of work" with it being liquefied at "room temperature as used in the field of this detailed in the letter one" -- a room temperature -- a room temperature at the time of work (at the time of constituent preparation or use) -- generally temperature within the limits of about 0 ° - about 30 ° is pointed out.

[0009]A process of filling up a hole of a printed wired board with the above constituents for liquefied thermosetting restoration according to this invention, A permanent stopgap method of a printed wired board including a process of heating and carrying out precure of the this constituent with which it filled up, a process of grinding and removing a portion overflowing from the hole surface of a constituent which carried out precure, and a process of heating further a constituent which carried out precure and carrying out actual hardening is also provided.

[0010]

[Embodiment of the Invention]The constituent for thermosetting restoration of this invention is characterized by using combining a liquefied epoxy resin (A) and phenol resin (B) with a curing catalyst (C) and an inorganic filler (D) at both room temperatures. Namely, since a liquefied epoxy resin and phenol resin are being used for the first feature of the constituent of this invention at both room temperatures, Without using the diluting solvent leading to the volumetric shrinkage after a heating process, the content is able to liquefy in very few state, and holes, such as a viahole of a printed wired board, can be filled up with the art of publicly known and common use conventionally [, such as screen printing and the roll coating method,].

[0011]Next, the second feature is at the point of using the heat-curing reaction of an epoxy resin and phenol resin, in this invention. Even if this system of reaction stops a reaction in the middle of hardening for the addition reaction of an epoxy group and a phenolic hydroxyl group, if heat is applied further, hardening will advance and carry out actual hardening (finishing hardening) of it. Therefore, since two-step hardening by heating is possible and the removal process of the unnecessary portion on the surface of a hardened material can be performed after precure, physical polish can grind and remove very easily the unnecessary portion of the hardened material after the precure of a comparatively soft state. The third feature the precure thing of an epoxy resin and phenol resin, Compared with the precure thing which hardened the double bond of the photosensitive compound of the conventional UV / heat-curing concomitant use setup-of-tooling product by the radical polymerization, there is little contraction at the time of this hardening, and the last hardened material is excellent in adhesion by low moisture absorption, and a coefficient of linear expansion and cubical expansion are at a small point.

[0012]The epoxy resin and phenol resin which are used with the constituent of this invention Since it is liquefied at both room temperatures, It is possible for constituent entire volume to add an inorganic filler required in order that the content of a diluting solvent may give low dilatibility to a hardened material very at least 40% of the weight or more in large quantities, without using a diluting solvent. Therefore, the contraction under the influence of evaporation of the volatile constituent at the time of heat cure can

be suppressed. Therefore, there is little contraction at the time of this hardening, and it excels in adhesion by low moisture absorption, and a coefficient of linear expansion, the water absorption under a high-humidity/temperature condition, and cubical expansion can be small, and the hardened material which is excellent in PCT tolerance can be obtained. Therefore, by using the constituent of this invention, the viahole of a printed wired board, a through hole, etc. can be made up for with sufficient workability, and a reliable printed wired board can be manufactured with sufficient productivity.

[0013]Hereafter, each constituent of the constituent for liquefied thermosetting restoration of this invention is explained in detail. First, as said epoxy resin (A), at a room temperature, if liquefied, all can be used. As a concrete example, various epoxy resins, such as a bisphenol A type, a bisphenol female mold, a bisphenol smooth S form, a phenol novolac type, and a cresolnovolac type, are mentioned, for example. These can be used combining independent or two sorts or more according to the demand of the improvement in the characteristic of a coat. although using a solid epoxy resin together with a liquefied epoxy resin at the above-mentioned room temperature with a room temperature in the range which does not spoil the effect of this invention does not interfere, it is preferred to make a solid epoxy resin into 20 or less % of the weight of epoxy resin entire volume at a room temperature.

[0014]Next, all can be used if liquefied [at a room temperature] also as said phenol resin (B). For example, bisphenol female mold denaturation things, such as bisphenol A type denaturation things, such as a bisphenol A type, a bisphenol female mold, a novolac type, a resol type, and an arylation bisphenol A type, and an arylation bisphenol female mold, etc. are mentioned. These can be used combining independent or two sorts or more. although using solid phenol resin together with liquefied phenol resin at the above-mentioned room temperature with a room temperature in the range which does not spoil the effect of this invention does not interfere, it is preferred to make solid phenol resin into 20 or less % of the weight of phenol resin entire volume at a room temperature.

[0015]The blending ratio of said epoxy resin (A) and phenol resin (B) has the preferred rate that the epoxy group of an epoxy resin will be 0.8-3.0 Eq per 1 Eq of phenolic hydroxyl groups of phenol resin. The case below 0.8 Eq, the water resisting property of the hardened material obtained is inferior, sufficient low moisture absorption is no longer acquired, neither polish nature nor adhesion is still more enough, and a coefficient of linear expansion also becomes high. On the other hand, if it exceeds 3.0 Eq, since the anionic polymerization nature in the imidazole catalyst of an epoxy resin will become strong and two-step thermosetting will no longer be obtained, it is not desirable. It is a rate of 1.2-2.0 Eq of epoxy groups to 1 Eq of phenolic hydroxyl groups still more preferably.

[0016]If there is an effect which promotes the addition reaction of an epoxy group and a phenolic hydroxyl group as said curing catalyst (C), anything can be used and the following will specifically be mentioned. Namely, imidazole derivatives, such as trade name 2E4MZ, C11Z, C11Z, and 2PZ, The AZINE compound of imidazole, such as trade name 2 MZ-AZINE and 2E4 MZ-AZINE, The isocyanuric acid chloride of imidazole, such as trade name 2 MZ-OK and 2 PZ-OK, Imidazole hydroxymethyl objects, such as trade name 2PHZ and 2P4MHZ (said each of trade names is the Shikoku Chemicals Corp. make), Dicyandiamide, the derivative and melamine, the derivative and diaminomaleonitrile, and its derivative, Diethylenetriamine, triethylenetetramine,

tetramethylen pentamine, Bis(hexamethylene)triamine, Triethanolamine, Diaminodiphenylmethane, Amines [such as organic acid Hydrazide], 1, and 8-diazabicyclo [5.4.0] undecene 7 (its trade-name-DBU(s) and) The San Apro make, 3,9-bis(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane (the trade name ATU, the Ajinomoto Co., Inc. make), Or there are organic phosphine compounds, such as triphenyl phosphine, tri-cyclohexyl phosphine, tributyl phosphine, and methyl diphenylphosphine, etc. These can be used combining independent or two sorts or more according to the demand of the improvement in the characteristic of a coat. Also in these curing catalysts, dicyandiamide, melamine, and acetoguanamine, Guanamine and its derivatives, such as benzoguanamine and a 3,9-screw [2-(3,5-diamino-2,4,6-triazaphenyl) ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecane, And since having adhesion and rust prevention with copper is known and it not only works as a hardening agent of an epoxy resin, but can contribute to the discoloration prevention of copper of a printed wired board, such organic acid salt, epoxy adducts, etc. can be used conveniently. The usual quantitative ratios are enough as the loadings of these curing catalysts (C), for example, 0.1 or more weight sections per total quantity 100 weight of said epoxy resin (A) and phenol resin (B) and ten weight sections or less are suitable for them.

[0017]Next, as long as usual uses it as said inorganic filler (D), carrying out a resin filler, it may be what kind of thing. For example, metal powder, such as extenders, such as silica, precipitated barium sulphate, talc, calcium carbonate, silicon nitride, and aluminium nitride, copper, tin and zinc, nickel, silver, palladium, aluminum, iron, cobalt, gold, and platinum, is mentioned. These can be used combining independent or two sorts or more according to the demand of the improvement in the characteristic of a coat. Also in these inorganic fillers, silica is excellent in low moisture absorption and especially low cubical expansion nature. Although silica may be these mixtures regardless of melting and crystallinity, from the field of high restoration nature, spherical fused silica is preferred. As for the mean particle diameter of these inorganic fillers, 3-25 micrometers is preferred. There are few effects that mean particle diameter stops the coefficient of linear expansion of a hardened material low in less than 3 micrometers, and since antifoam and high restoration nature will become is hard to be obtained on the other hand if it exceeds 25 micrometers, it is not desirable. It also has the effect of whose high restoration nature improving further and improving thermal conductivity by adding metal powder. 40 to 90% of the weight of the constituent entire volume of the blending ratio of an inorganic filler (D) is preferred. In less than 40 % of the weight, the hardened material obtained cannot show sufficient low dilatibility, but becomes still more insufficient [polish nature or adhesion]. On the other hand, if it exceeds 90 % of the weight, liquefied pasting will be difficult and printing nature, stopgap restoration nature, etc. will no longer be obtained. It is 55 to 75 % of the weight still more preferably.

[0018]In neither of constituent of this invention, since a liquefied epoxy resin and phenol resin are used, it is necessary to not necessarily use a diluting solvent but, and the diluting solvent for adjusting the viscosity of a constituent may be added. As for the rate of a diluting solvent, it is preferred that it is 10 or less % of the weight of constituent entire volume. If it exceeds 10 % of the weight, the contraction under the influence of evaporation at the time of a heating process of a volatile constituent will become large. Still more preferably, it is 5 or less % of the weight, and if it is additive-free, it is much more desirable. As a diluting solvent, ketone; toluene, such as methyl ethyl ketone and

cyclohexanone, Aromatic hydrocarbon, such as xylene and tetramethyl benzene; Methyl cellosolve, Butyl cellosolve, methylcarbitol, butylcarbitol, propylene glycol monomethyl ether, Glycol ether, such as dipropylene glycol monoethyl ether and triethylene glycol monoethyl ether; Ethyl acetate, Ester species, such as butyl acetate and an acetate ester ghost of the above-mentioned glycol ether; Ethanol, Aliphatic hydrocarbon, such as alcohols; octane, such as propanol, ethylene glycol, and propylene glycol, and Deccan; petroleum solvents, such as petroleum ether, petroleum naphtha, hydrogenation petroleum naphtha, and solvent naphtha, etc. are mentioned.

[0019]The copper phthalocyanine blue currently furthermore used for the constituent of this invention by the usual resist ink for screen-stencil if needed, Phthalocyanine Green, AIOJIN green, Diarylide Yellow, Colorant of publicly known common use of Crystal Violet, titanium oxide, carbon black, Naphthalene Black, etc., In order to give the preservation stability at the time of storage Hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, Thermal polymerization inhibitor of publicly known common use of tert-butylcatechol, pyrogallol, phenothiazin, etc., The thickener or thixotropic agent of publicly known common use of clay, kaolin, organic bentonite, montmorillonite, etc., The additive agents of publicly known common use like adhesion grant agents, such as defoaming agents, such as a silicone series, a fluorine system, and a polymers system, and/or a leveling agent, an imidazole series, a thiazole system, a triazole series, and a silane coupling agent, can be blended.

[0020]The viahole of a printed wired board can be filled up with the constituent for liquefied thermosetting restoration of this invention obtained in this way using screen printing, the curtain coating method, a spray coating method, the roll coating method, etc. which are used conventionally. Subsequently, at about 90-130 **, it heats about about 30 to 90 minutes, and precure is carried out. Thus, since the hardness of the hardened material by which precure was carried out is low in comparison, it can remove the unnecessary portion overflowing from a substrate face easily by physical polish, and can make it a flat face. Then, again, at about 140-180 **, it heats about about 30 to 90 minutes, and actual hardening (finishing hardening) is carried out. Under the present circumstances, a hardened material hardly carries out expansion and contraction for low dilatibility, but it becomes the last hardened material which was excellent in low moisture absorption, adhesion, electric insulation, etc. with sufficient dimensional stability. The hardness of the above-mentioned precure thing is controllable by changing the cooking time of precure, and cooking temperature. The constituent of this invention can be used only as ink for permanent stopgap of a printed wired board conveniently [the encapsulant of the above outstanding characteristics, therefore IC packages, etc.] for other uses.

[0021]

[Example]although an example and a comparative example are shown below and this invention is concretely explained to it, it comes out that this invention is not what is limited to the following example from the first. As long as there is no notice especially, a weight reference is in below altogether with a "part."

[0022]24.0 copies of example 1 liquefied bisphenol A type epoxy resins (trade name Epicoat 828 and weight per epoxy equivalent =190; product made from Oil recovery Shell Epoxy), 16.0 copies of liquefied bisphenol A type resin (phenolic hydroxyl group = 114 Eq), 50.0 copies (trade name crystallite 5X; made in Tatsumori) of silica, Blend 2.0

copies of curing catalysts (trade name cure ZORU 2PHZ; made by Shikoku Chemicals Corp.), and 2.0 copies of dipropylene glycol monomethyl ether (trade name DAWANORU DPM; made by the Dow Chemical Co.), and After preliminary mixing, Milling distribution was carried out by 3 roll mills, and the ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was obtained.

[0023]In example 2 Example 1, combination number of copies of a liquefied bisphenol A type epoxy resin (trade name Epicoat 828) 28.0 copies, The ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was obtained by the same presentation and processing as Example 1 except having replaced combination number of copies of liquefied bisphenol A type resin with 12.0 copies.

[0024]It replaces with 24.0 copies of liquefied bisphenol A type epoxy resins (trade name Epicoat 828) in example 3 Example 1, A liquefied bisphenol A type epoxy resin (trade name Epicoat 828) as an epoxy resin 13.0 copies, 12.0 copies of liquefied bisphenol F type epoxy resin (trade name Epicoat 807 and weight per epoxy equivalent =170; product made from Oil recovery Shell Epoxy) is used, The ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was obtained by the same presentation and processing as Example 1 except having replaced combination number of copies of liquefied bisphenol A type resin with 14.0 copies.

[0025]The ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was obtained by the same presentation and processing as Example 1 except having replaced the liquefied bisphenol A type epoxy resin (trade name Epicoat 828) of example 4 Example 1 with liquefied bisphenol F type epoxy resin (trade name shrimp coat 807).

[0026]In example 5 Example 1, combination number of copies of a liquefied bisphenol A type epoxy resin (trade name Epicoat 828) 26.0 copies, The ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was obtained by the same presentation and processing as Example 1 except having replaced 14.0 copies and combination number of copies of silica with 40.0 copies for combination number of copies of liquefied bisphenol A type resin.

[0027]In example 6 Example 5, the ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was obtained by the same presentation and processing as Example 5 except having replaced combination number of copies of silica with 60.0 copies.

[0028]In example 7 Example 5, the ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was obtained by the same presentation and processing as Example 5 except having replaced combination number of copies of silica with 70.0 copies.

[0029]It replaces with 40.0 copies of silica (crystallite 5X) in example 8 Example 5, The ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was obtained by the same presentation and processing as Example 5 except having used 60.0 copies of silica (crystallite 5X), and 10.0 copies of copper powder objects (trade name Cu Fine Powder #1110, Mitsui Mining & Smelting make).

[0030]In example 9 Example 8, the ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was obtained by the same presentation and processing as Example 8 except having replaced combination number of copies of 50.0 copies and a copper powder object with 20.0 copies for combination number of copies of silica.

[0031]In comparative example 1 Example 1, combination number of copies of the liquefied bisphenol A type epoxy resin (trade name Epicoat 828) was replaced with 40.0 copies, and the ink for permanent stopgap which is a thermosetting composition was

obtained by the same presentation and processing as Example 1 except not having blended liquefied bisphenol A type resin.

[0032]The presentation of said Examples 1-9 and the comparative example 1 is summarized in the following table 1, and is shown.

[Table 1]

[0033]The various following examinations were done about the ink for permanent stopgap which is the thermosetting composition obtained by said Examples 1-9 and the comparative example 1. The result is shown in the following table 2.

[Table 2]

[0034]polish nature: -- each ink for permanent stopgap of said Examples 1-9 and the comparative example 1 was filled up with screen printing into the glass epoxy board which formed the through hole by panel plating beforehand in the through hole, [rank second and] This was put into the hot wind circle method drying furnace, precure was performed at 120 ** for 1 hour, and evaluation sample (I) was obtained. The buffing machine performed physical polish for this evaluation sample (I), and the ease of carrying out of removal of the hardened material of the unnecessary portion after precure was evaluated. The valuation basis is as follows.

O : It is ** which can be ground easily. : What [it is hard to grind a little] x: Polish is impossible. [0035]Shrinkage characteristics: The buffing machine performed physical polish for said evaluation sample (I), and the unnecessary hardening portion was removed and smoothed. Then, it put into the hot wind circle method drying furnace, this hardening was performed at 150 ** for 1 hour, evaluation sample (II) was obtained, and the rate of the cure shrinkage of this was evaluated. The valuation basis is as follows.

O : Cure-shrinkage-less **: What [change is regarded as merely slightly] x: What contraction is notably regarded as [0036]Adhesion: The adhesion of the hardened material of said evaluation sample (II) and a copper through hole wall was evaluated. The valuation basis is as follows.

O : What [peeling is not accepted to at all] **: What [separated merely slightly] x:

Thing with peeling [0037]Water absorption: Each ink for permanent stopgap of said Examples 1-9 and the comparative example 1 was applied to the glass plate which measured weight beforehand with screen printing, the hot wind circle method drying furnace performed precure at 120 ** for 1 hour, this hardening was performed at 150 ** after cooling for 1 hour, and evaluation sample (III) was obtained. After cooling this to a room temperature, the weight of evaluation sample (III) was measured. Next, this evaluation sample (III) was processed on condition of PCT (121 **, 100%R.H., 24 hours), the weight of the hardened material after processing was measured, and the water absorption of the hardened material was searched for by the following formula.

[Equation 1]

Here, as for W1, the weight of evaluation sample (III) after PCT processing and Wg of the weight of evaluation sample (III) and W2 are the weight of a glass plate.

[0038]Cubical expansion: Said evaluation sample (II) was processed on condition of PCT (121 **, 100% R.H., 96 hours), and the rate that the hardened material after processing expands was evaluated. The valuation basis is as follows.

O : Cubical-expansion-less **: What [change is regarded as merely slightly] x: What expansion is notably regarded as [0039]Glass transition point: Each ink for permanent stopgap of said Examples 1-9 and the comparative example 1 was applied to the Teflon board which performed rinsing and desiccation beforehand with screen printing, the hot wind circle method drying furnace performed precure at 120 ** for 1 hour, and this hardening was performed at 150 ** after cooling for 1 hour. After cooling this to a room temperature, the cured film was stripped from the Teflon board and evaluation sample (IV) was obtained. The glass transition point of this evaluation sample (IV) was measured by the TMA method.

[0040]Coefficient of linear expansion (α_1 , α_2): The coefficient of linear expansion of said evaluation sample (IV) was measured by the TMA method, and coefficient-of-linear-expansion α_1 in front of a glass transition point and coefficient-of-linear-expansion α_2 after a glass transition point were obtained.

[0041]Thermal conductivity: The thermal conductivity of the hardened material of said evaluation sample (IV) was calculated by the following formula from the measured value of the thermal diffusivity a , the specific heat c , and the density ρ .

[Equation 2]

[0042]An example 10 liquefied bisphenol A type epoxy resin (trade name Epicoat 828), Liquefied bisphenol A type resin, silica (trade name crystallite 5X), Milling distribution of a curing catalyst (trade name cure ZORU 2PHZ) and the dipropylene glycol monomethyl ether (trade name DAWANORU DPM) was carried out after preliminary mixing and by 3 roll mills by the blending ratio shown in the following table 3, and the ink A, B, and C for permanent stopgap which is a thermosetting composition was prepared, respectively. The various examinations same about each obtained ink as the above were done. The result is combined with the following table 3, and is shown.

[0043]

[Table 3]

When there were too few blending ratios of liquid epoxy resin to liquefied phenol resin so that clearly from the result shown in the above-mentioned table 3 (ink B), the water absorption of the hardened material became high, and neither polish nature nor adhesion was still more enough, and the coefficient of linear expansion was also high. On the other hand, when there were too few blending ratios of silica (ink C), the result that the contraction at the time of this hardening was large, and the polish nature and adhesion of a hardened material also had it was obtained. [insufficient]

[0044]

[Effect of the Invention]As mentioned above, since a liquefied epoxy resin and phenol resin are used at both room temperatures according to the constituent for liquefied thermosetting restoration of this invention, Without using the diluting solvent leading to the volumetric shrinkage after a heating process, the content is able to liquefy in very few

state, and holes, such as a viahole of a printed wired board, can be filled up with the art of publicly known and common use conventionally [, such as screen printing and the roll coating method,]. In this invention, since the heat-curing reaction of an epoxy resin and phenol resin is used, two-step hardening by heating is possible, and physical polish can grind and remove very easily the unnecessary portion of the hardened material after the precure in a comparatively soft state. In the constituent of this invention, it is possible to add an inorganic filler required in order to give low dilatibility to a hardened material in large quantities, therefore the contraction under the influence of evaporation of the volatile constituent at the time of heat cure can be suppressed. Therefore, there is little contraction at the time of this hardening, and it excels in adhesion by low moisture absorption, and a coefficient of linear expansion, the water absorption under a high-humidity/temperature condition, and cubical expansion are small, and the hardened material which is excellent in PCT tolerance is obtained. Therefore, by using the constituent of this invention, the viahole of a printed wired board, a through hole, etc. can be made up for with sufficient workability, and a reliable printed wired board can be manufactured with sufficient productivity. Furthermore, the constituent of this invention can be used conveniently [the encapsulant of an IC package, etc.] for other uses for the above outstanding characteristics and physical properties.

[Translation done.]